

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—134154

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 F 1/00  
A 61 K 6/06  
// C 04 B 35/52

識別記号

庁内整理番号  
7033—4C  
6527—4C  
7412—4G

④ 公開 昭和57年(1982) 8月19日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ⑭ 炭素質人工補填補綴材料及びその製造法

① 特 願 昭56—19519

② 出 願 昭56(1981) 2月12日

⑦ 発 明 者 大谷杉郎  
桐生市菱町黒川2010番地の2

⑧ 発 明 者 柳澤定勝  
東京都港区三田二丁目3番34—  
407号

⑨ 発 明 者 新島邦雄

大宮市上小町563番地

⑪ 出 願 人 大谷杉郎

桐生市菱町黒川2010番地の2

⑫ 出 願 人 柳澤定勝

東京都港区三田二丁目3番34—  
407号

⑬ 出 願 人 新島邦雄

大宮市上小町563番地

⑭ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

炭素質人工補填補綴材料及びその製造法

## 2 特許請求の範囲

- (1) 表面に厚さ0.1mm以上の多孔構造層を有する実質的に炭素材料で構成してなる人工補填補綴材料。
- (2) 基材表面に炭素繊維又は金属繊維層を設け、それに気相熱分解炭素を析出させて一体としたことを特徴とする、実質的に炭素材料で構成してなる人工補填補綴材料の製造法。
- (3) 基材が炭素又は金属性の材料からなる導電材料である特許請求の範囲第2項記載の製造法。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は歯や骨の欠損部分を補填、補綴する材料に関するものである。更に詳しくは生体反応が少なく生体組織とよくなじみ強固に結合する性質を有する耐久性に優れた硬質組織の補填補綴材料とその製造法に関するものである。

歯や骨の欠損部を人工材料で補填補綴することは古くから行なわれているが、多年の努力にもかかわらずまだ問題点が多いのが実情である。即ち生体の硬質組織の代替材料としてはこれまでに、808316系のステンレス鋼、コバルト—クロム合金、チタン及びチタン合金、タンタル、ジルコニウム、金、銀、白金などの金属材料、高密度ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメタクリル酸メチルなどの有機硬質材料、コンポジットレジンその他の複合材料、セラミックス、バイオガラス、炭素などの無機材料が研究開発され、すでにある種のものゝは実用化されつつある。

補填、補綴材料は使用部位、形状、寸法によつて要求される性能が様々であり、それに対する適合性も材料によりまちまちである。

人工の補填補綴材料を生体内で使用する場合は問題点の1つに長期間の使用の中にゆるみ (loosening) を生じてくることがある。例えば骨部部位の修復や人工関節などでは硬質の人

工補填補綴材料を骨に固着させるには普通 1) 補填材料と骨組織を構造的にあるいは形状的に工夫して固定させるセルフロックング (Self-locking) 法、2) ネジやスパイクによつて機械的に固定する方法 3) 補綴材料と骨とを骨セメントを用いて接合する方法などがある。しかしこれら何れの方法を用いても長い年月の間にゆるみを生じて、たとえ補綴物そのものに欠陥が生じなくとも取り替えなければならなくなる場合がある。また、他の例としてインプラントを歯槽骨内に埋入嵌植してそれに歯冠を固定して、咀嚼機能を回復させる歯科治療法がある。インプラントの材料としては前述の各種硬質材料が使用され、ネジ形、円柱形、ピン、天然歯根形、ブレード形など各種の形状が素材の性質に応じて工夫されてきた。生体内で最も強大な力を発揮する咀嚼圧を負担するためにはインプラントと骨との接触面積をより大きくするよう工夫が必要である。

発明者の一人はかつて種々の材料を用いて様

様の形状、構造のインプラントについて研究を行つてきたが、あるものは強度が不十分であつたり、またあるものは生体組織とのなじみが悪く満足すべきものは得られなかつた。そこでわれわれは協力して更に研究を重ね、生体適合性の優れた炭素質材料に着目し、生体組織との結合が強固となるような構造を検討し、しかも十分な強度を与えるよう熱分解炭素析出法を組合わせ応用することにより、従来にはみられない優れた人工補填補綴材料を創製することに成功した。

すなわち、本発明は、表面に厚さ  $0.1 \mu\text{m}$  以上の多孔構造層を有する実質的に炭素材料で構成された人工補填補綴材料及びその製造方法に関するものである。以下更に詳細に本発明について説明する。

本発明の人工補填補綴材料は、一般的には耐食性で生体適合性のある金属や炭素質を基材とし、表面はすべて炭素質で構成されており、しかもその表層部は  $0.1 \mu\text{m}$  以上好ましくは  $0.3 \mu\text{m}$

以上の多孔構造層となつている。この多孔構造層は生体組織との結合をスムーズにかつ強固にするために極めて重要である。

この多孔構造層という意味は、高い空隙率をもつ表面構造の総称であつて、一般的には繊維が堆積し、それが互に結着しており、それにより多くの空隙が形成されている表面構造をいい、繊維の太さ、長さ、形、量及び配向と更に結着の程度などによつて多くの様々な形状がある。典型的には例えば繊維がランダムな方向に多数重なり合つて、しかも互に強固に結着している構造を指すものである。そして形成される孔の大きさは表面部分の孔径が  $100 \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $200 \mu\text{m}$  以上のものが含まれており、内部に向つて孔径が小さくなつていく形のもの好ましい。

人工補填補綴材料は相当の衝撃や力にも耐えうるように十分な弾性と強度を備えている必要がある。その要求に対して本発明の多孔構造層の存在と、そこに析出している気相熱分解炭素

が極めて効果的に性能を発揮する。すなわち、本発明の人工補填補綴材料はそれ自体が気相熱分解炭素で被覆されているため極めて強靱であり、生体内に埋設すると生体組織が多孔構造層の孔の中に侵入し、更に孔の立体構造と炭素の骨誘導作用により侵入した結合組織は石灰化して骨組織に変わる。このため炭素繊維と生体組織は互にからみあつた二重網目構造を形成し、生体に強固に結合固定される。

以上説明したような新しい人工補填補綴材料を製造するには次のような方法が採用される。一般的には、先ず炭素材料、具体的には各種の炭素繊維強化炭素材料、焼結型炭素材料又はガラス状炭素材料など、或は金属材料、具体的には白金、チタン、タンタル、タングステンなどを、例えば棒状、板状、ブレード状或は必要とする形状に適宜成形して金属の場合には、必要に応じて物理的炭素気相分解法などの手段により、表面に炭素被膜を形成させて基材とし、この表面を適当な繊維で多孔構造層を生成させる

に有利な形に被覆する。用いられる繊維の材質としては、例えば前記した基材の炭素金属、そしてその形状としては比較的長繊維を用いた編織布、不織布、フェルト紙、比較的短繊維のチョップド・ストランドなどが用いられる。これらの繊維で基材表面を被覆するには編織布、不織布、フェルト、紙などの場合には適宜の大きさに切断して、必要に応じて有機質接着剤を用いて付着させ、更に必要ならば長繊維をもつて巻つけ（ワインディング）固定する。チョップド・ストランドを用いる場合には基材表面の必要部分に有機質接着剤を塗布しておき、これにチョップド・ストランドをまぶすようにして付着する方式が採用される。

以上基材表面を繊維で被覆する方法について、種々説明したが、とりわけ炭素繊維不織布を用いて基材を被覆し必要に応じて有機質接着剤又は炭素繊維を用いて固定する方法が好ましい。いずれの方法を採用するにしても、最終的に得られたものは基材表面が空隙率の高い繊維層を

するのである。

熱分解炭素の析出は、原料としてベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素化合物、ジクロルエチレン、トリクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素を用いることができるが、基材が炭素材料の場合には基材との密着性を発揮できる利点があり、特にハロゲン化炭化水素の場合にはより低温で処理できるという利点がある。気相熱分解炭素析出<sup>処理</sup>は条件によつて変るが、通常1時間～10数時間行なわれる。

以上一般的な製造法について説明したが、変形例としては基材表面に密着させる繊維不織布を複数種用意し、基材に近いところは密な組織とし、遠いところは粗になるようにし、更にそれをフェノール樹脂系接着剤を用いて接着し、予め1000℃付近の温度で炭化させておく方法、あるいは基材として金属成形体を用いて気相熱分解炭素を析出した後で基材を取り除くようにしてもよい。

また、別の方法として、特別に基材を用意せ

形成しており後の熱分解炭素処理を施した結果、多孔構造層を有利に生じさせるよう配慮すべきである。

次いで得られたもの（以下これを地積用素材と呼ぶ。）に熱分解炭素を析出させて一体化させる。この熱分解炭素処理は、基材の温度が600℃以上2300℃、望ましくは700～1100℃、基材から表面に向つて負の温度勾配をもつ状態をつくるようにして、熱分解炭素を析出させることが優れた炭素質人工補填補綴材料を製造するために重要である。つまり基材と表面の繊維状物を強固に結合固着させ、同時に繊維状物の内部、つまり基材側が最も密で、外部表面に向つて次第に空隙率が大きくなるような空隙率分布をもつた多孔構造層を形成させるために、以上のような条件が必要なのである。

このようにして得られた上記構造の炭素質人工補填補綴材料は生体組織とのなじみがよく、生体組織との結合が強く、また生体骨組織から骨の新生が速やかに行われる優れた性質を発揮

ず、適当な発熱体を用意し、これを炭素繊維不織布でくるみ、これに、上述した温度勾配を考慮した熱分解炭素の充填により、内部に基材としての役割を果たす充填率の高い部分を作り、表面に充填率の低い多孔構造層を残すことによつても目的を達することができる。

最後に必要に応じて切削研磨して最終製品とする。

本発明の炭素質人工補填補綴材料は次のような性質を備えている。

- (1) 基材及びその表面に密着させる繊維の材質、構造、孔径などを適切に選択することにより生体組織の侵入、結合の程度、石灰の沈着による骨化速度などを変化させることができる極めて適用範囲の広い材料である。具体的にみると表面多孔構造層の孔の大きさが10～15μm以上で結合組織が侵入し、100～150μm以上では骨様組織が形成される。
- (2) 表面が気相熱分解炭素が析出して形成される硬質炭素材からなる本発明材料は抗血栓性

を有し、生体組織との親和性が優れ骨組織の生成を促進するので適用場所を選ばない。

(3) 表面が炭素質であり、腐蝕することがなく生体とのなじみがよいので生体<sup>内</sup>に挿入した場合ゆるみ (loosening) を生ずることなく、長時間の使用に耐える。

なお本発明において生体組織との適合性等の評価についてはカニクイザルをつかつてテストして評価した。

次に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものでないことはいうまでもないことである。

#### 実施例1 (板状試料)

大きさ10×10mm、厚さ2.5mmの炭素繊維強化炭素材料(CFRP)の板を基材とし、これに厚さ0.5mmの紙状の炭素繊維を少量のフェノール樹脂系接着剤を用い二層重ねて貼付する。この上から、太さ約1mmの炭素繊維燃糸を1mmの間隔をとつてしつかりと巻く。この処理の終つた試料を「堆積用素材」と呼ぶ。別に30×

30×30mmの大きさの黒鉛ブロックに、堆積用素材が丁度おさまる大きさの溝を掘る。これを「感熱用黒鉛ブロック」と呼ぶ。堆積用素材×個を感熱用黒鉛ブロックの×面の溝に収め、堆積用素材の片面だけが露出するように、そこ以外の感熱用黒鉛ブロック表面を炭素繊維フェルトで覆つた後、すべてが脱落しないように炭素繊維でしめる。これを気相熱分解用反応器中に納め、高周波誘導炉を用いて、下記条件で気相熱分解炭素の堆積を行なつた。

原料有機物            ジクロルエチレン

キャリアーガス        アルゴン

原料ガス濃度           1/3容量%

原料ガス流量           100ml/min

感熱用黒鉛ブロック中心温度    700℃

3時間堆積後一度堆積を中止し、堆積用素材を繰返して再び同一の操作を行う。両面に堆積を終つた「中間段階の試料」は堆積した熱分解炭素によつて、すでに基材と表面の炭素繊維層が接着され一体化している。細工用グラインダー

を用いて、この試料の細部の形状や表面状態を整える。その後再び前記と同様の手法を用いて片面/時間の割合で堆積を追加し、目的とする表面に多孔構造層を持つた炭素質人工補填補綴材料の板状試料を得た。その外観を図1(a)に、表面の組織状態を図1(b)に、その断面を図1(c)に示した。

次にこの炭素質人工補填補綴材料の板状試料を体重×kgのカニクイザルの大腿骨の中間部に挿入し、×ヶ月後に取り出し、表面の多孔構造層に沿つて100μmの厚さに切り、軟X線を用いてマイクロラジオグラムを撮影した。これにより表面近くの多孔構造層内に新生骨が形成されていることを確認した(図2)。図2中のX線透過性網状構造(A)は炭素繊維で、X線不透過性の島状所見(B)は骨を示し、骨小窩(C)が大きいので新生骨であることがわかる。炭素繊維に重なる部分の影が淡いのは炭素繊維の前又は後にも新生骨が存在しているためで新生骨も立体的に連続しており、炭素と骨が互に二重構造を

形成しからみ合つて、強固に結合していることを示している。

また本試料の表面にも骨が近接して新生しており骨細胞は染色された。このことは本試料が組織親和性が優れていることを示している。

#### 実施例2 (ブレード型試料)

実施例1と同様のCFRP板から、ブレード型の素材を切り出し、実施例1と同一の要領で表面に不織布層をもつた「堆積用素材」を作つた。これを実施例1と同様の手法及び条件を用いて気相熱分解炭素を堆積することによつて、基材と表面多孔構造層を一体化し、図3に示す試料を作つた。この試料は歯科用のインプラントとして用いられるもので図3(B)部は歯槽骨内に埋入される部分で表面多孔構造層を有するが、図3(A)部は上皮を貫通して口腔内にでる部分で表面に多孔構造層を有せず人工歯冠をとりつけられる部分となつている。(B部の表面多孔構造層の最外側に配置された燃糸を素材とした組織は多孔構造層の保護のためであつてこれを必要

としない場合は、「中間段階の試料」の表面状態の調整の際に削り落した後、最後の堆積を行えばよい。）

次にこのようにして調製したブレード型試料（インプラント）を体重 $\times$ kgのカニクイ猴の下顎骨に挿入した。1年を経過して結果は極めて良好であり、ブリッジの支台として3歯分の咀嚼圧を負担しルーズニング（loosening）は認められていない。また、とくに生体上皮組織とブレード型インプラント頸部との接触部における付着状態は良好で、歯肉の炎症は起らない。現在、術後2年を経過したが、なお長期経過を観察中である。

#### 実施例3（棒状試料A）

直径 $\phi$ mmのCFRC棒に薄い紙状の炭素繊維を、厚さ $0.5$ mmになるところまで巻き、その上に軸方向に平行になるように $\phi$ 本の燃糸を等間隔に配置し、その巻きつけた紙とその上の燃糸を一緒に押えるように別の炭素繊維糸を用いて $2$ mm間隔のピッチでしつかりと巻き付け、「堆積素

材」を用いて測定した。その結果は $100\text{ kgf/cm}^2$ であつた。また、この棒状試料をカニクイ猴の下顎骨に挿入して1年経過後、周囲の骨と共に摘出し、前記と同じブツシュアウトテストを行つて表面多孔構造層と生体組織との間の結合強度を測定し、 $45\text{ kgf/cm}^2$ の値を得た。破断部位は界面を含む多孔構造層の一部であつた。

挿入時に作られた骨の欠損は完全に修復され、試料は1年後も定位置にあり、骨の侵入生育により固定されていた。異物反応や巨大細胞の出現は認められなかつた。

#### 実施例4（棒状試料B）

直径 $0.9$ mm、長さ $20\text{ cm}$ の炭素細棒（曲げ強さ $2700\text{ kgf/cm}^2$ ）に紙状の炭素繊維を少量のフェノール樹脂系接着剤を用いてしつかりと巻きつける。これを更に $3000$ デニールの炭素繊維糸を $2$ mmのピッチで巻きつけることによつて固定し、外径 $\phi$ mmの「堆積用素材」を作つた。次に、中心の炭素棒に直接通電することによつ

て加熱した。次に「感熱用黒鉛ブロック」を用いず、中心のCFRC棒を感熱材として誘導加熱法により加熱し、実施例3と同一の条件で気相熱分解炭素を堆積させた。中心の棒の温度を $900^\circ\text{C}$ にすると堆積素材の表面温度は、最初約 $600^\circ\text{C}$ で、堆積の進むにつれて徐々に上昇する。3時間堆積後の「中間段階の試料」から、最後に $2$ mmのピッチで巻いた燃糸部分を細工用グラインダーを用いて取り除き、長軸方向に平行に置いた燃糸だけを残し、再び同様の方法、条件で1時間堆積を行つて最終的な棒状試料(A)を得た。図4(a)はその外観、図4(b)は表面組織、図4(c)はその断面構造を示す。なお図4(c)中Ⅰ部分は多孔構造層を、Ⅱ部分は基材である。

次にこの棒状試料を長さ $\phi$ mmに切断し、その外側に歯科用のメタクリル酸メチル重合樹脂成型材料を用いて多孔構造層を補強した後、内径 $6$ mmの円筒形受台の上に置き、直径 $\phi$ mmの円柱形押棒を用いて基材を加圧し、基材と紙状炭素繊維層との剪断接着強度を押し込み速度 $1\text{ mm/min}$ と

て加熱した。堆積条件は次のとおりである。

原料有機物	ジクロロエチレン
キャリアーガス	アルゴン
原料ガス濃度	1%容量%
原料ガス流量	$25\text{ L/hr. (} \times 67\text{ ml/min)}$
中心の炭素棒温度	$900^\circ\text{C}$

堆積開始時には素材表面温度は約 $500^\circ\text{C}$ で、堆積の進行につれて次第に上昇する。12時間の堆積によつて表面温度が $700^\circ\text{C}$ に達した時をもつて終りとした。この試料の場合には中間段階での細工を行わず、任意の長さに切断して最終試料とした。得られた棒状試料の断面を図5(a)の写真に、その表面構造を図5(b)の写真に示した。図6はこの試料の半径方向に沿つての炭素充填率を示している。多孔構造層のうち内側の約 $1$ mmの部分は炭素充填率が $80\%$ 以上で内蔵される空隙は閉孔であり、この試料の強度は主としてこの部分に依存している。これよりも外側の約 $0.6$ mmの表面層の空隙は開孔であつて、これが本発明の特徴とする表面多孔構造

層にあたる。この層内の空隙率は図4から明らかのように最外層で約70%弱、内部に向うにつれて小さくなっている。この棒状試料の曲げ強度は表面多孔構造層を含めて約1000kgf/cm<sup>2</sup>であつた。

現在、本試料を体重4kgのカニクイザルの下腿骨に挿入し、生体組織の侵入の程度を観察中である。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の炭素質人工補填補綴材料の1例として実施例1に説明した板状試料の顕微鏡写真で(a)はその外観、(b)は多孔構造層の表面構造、(c)は断面構造を示す。図2は生体骨に埋入した炭素質人工補填補綴材料の多孔構造層内に侵入した生体組織の状態を示すX線写真、図3は実施例2において説明したブレード型インプラント試料の外観の写真。図4は実施例3において説明した棒状試料(a)の写真で(a)はその外観の写真、(b)はその表面の実体顕微鏡写真、(c)はその断面の顕微鏡写真であり、X部分は多孔構

造層、Y部分は基材である。図5は実施例4において説明した棒状試料(b)の顕微鏡写真で(a)はその断面、(b)は表面の写真である。図6は実施例4において説明した棒状試料における半径方向に沿つての炭素充填率(多孔構造層中の空隙率)を示すグラフである。

出願人 大谷 杉郎

ほか2名

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名



図1

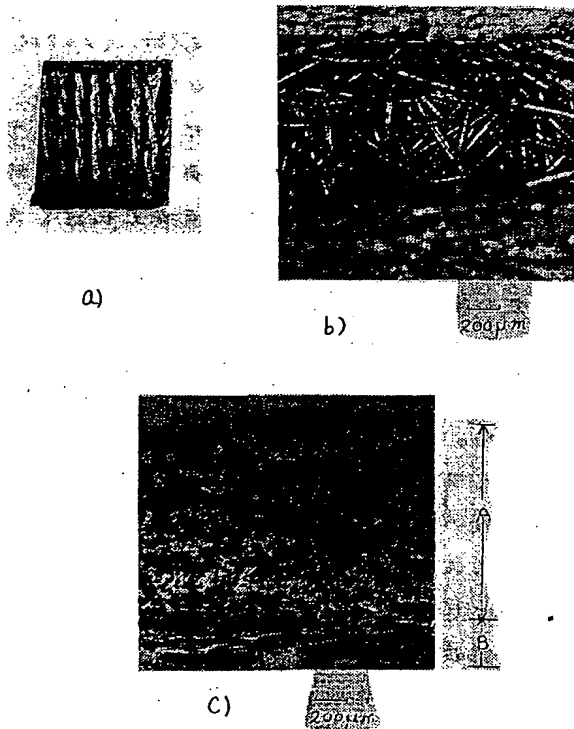


図2

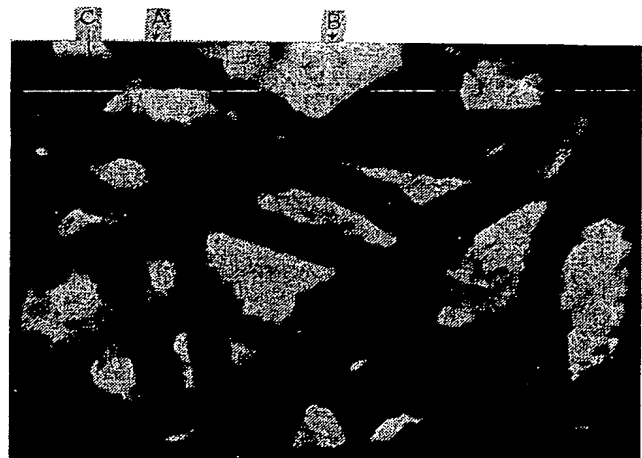


図3

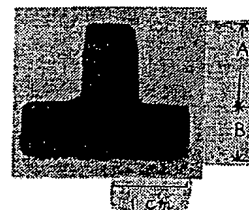
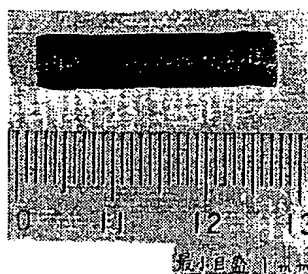
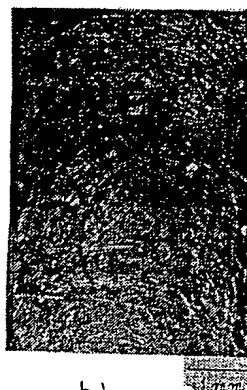


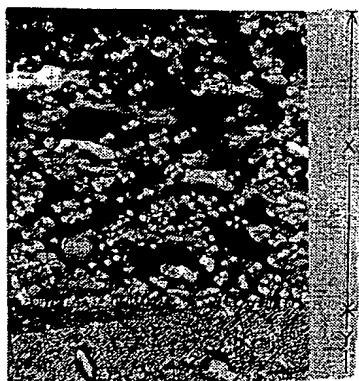
図4



a)

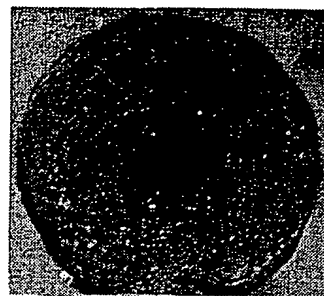


b)



c)

図5



a)



b)

図6

